

500-106

10 Filed Patent 25 JUN 2004

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

25 JUN 2004

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)

PCT

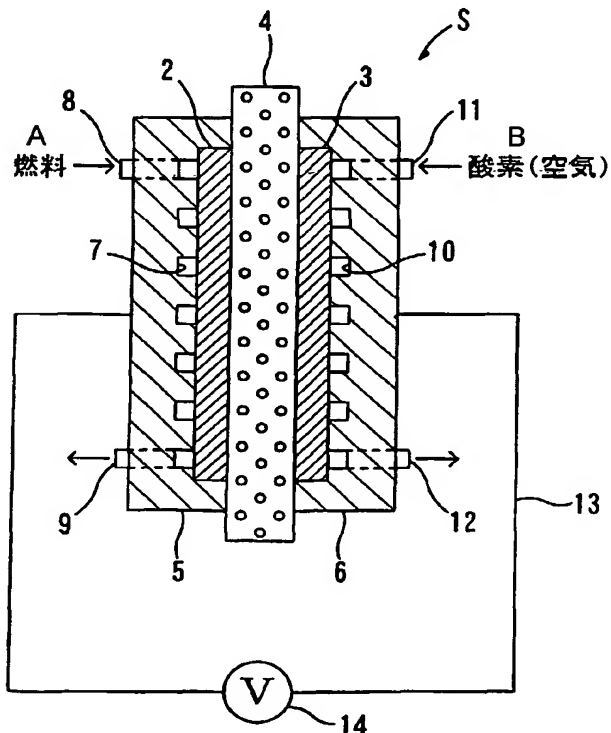
(10) 国際公開番号  
WO 03/056649 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/06, 8/10, 4/92 [JP/JP]; 〒563-0044 大阪府 池田市 ダイハツ町1番1号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13493
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2001-397958  
2001 年 12 月 27 日 (27.12.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイハツ工業株式会社 (DAIHATSU MOTOR CO., LTD.)
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 裕久 (TANAKA, Hirohisa) [JP/JP]; 〒563-8651 大阪府 池田市 桃園 2 丁目 1 番 1 号 ダイハツ工業株式会社内 Osaka (JP). 山田 浩次 (YAMADA, Koji) [JP/JP]; 〒563-8651 大阪府 池田市 桃園 2 丁目 1 番 1 号 ダイハツ工業株式会社内 Osaka (JP). 朝澤 浩一郎 (ASAZAWA, Koichiro) [JP/JP]; 〒563-8651 大阪府 池田市 桃園 2 丁目 1 番 1 号 ダイハツ工業株式会社内 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池



(57) Abstract: A fuel cell which is easy to handle, can be directly supplied with a fuel of high hydrogen filling factor, and can generate power favorably with a simple structure. A proton conductive medium made of e.g., a solid polymer membrane is interposed between the fuel-side electrode and the oxygen-side electrode. A fuel containing a compound such as hydrazine containing at least hydrogen and nitrogen is directly supplied to the fuel-side electrode.

A...FUEL  
B...OXYGEN (AIR)

[続葉有]

WO 03/056649 A1



(74) 代理人: 岡本 寛之 (OKAMOTO, Hiroyuki); 〒541-0048  
大阪府 大阪市 中央区 瓦町 4 丁目 8 番 5 号 瓦町 N K  
ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特  
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

取り扱いが容易で水素の充填密度が高い燃料を直接供給でき、しかも、簡易な構成によって良好に発電することのできる、燃料電池を提供するために、燃料側電極と酸素側電極との間に、固体高分子膜などからなるプロトン移動媒体を介在させることにより燃料電池セルを構成し、燃料側電極に、少なくとも水素および窒素を含有する化合物、例えば、ヒドラジンなどを含む燃料を直接供給する。

## 明 細 書

## 燃料電池

## 5 技術分野

本発明は、燃料電池、詳しくは、燃料を燃料側電極に直接供給する直接燃料供給型燃料電池に関する。

## 背景技術

10 現在まで、燃料電池としては、アルカリ型（A F C）、固体高分子型（P E F C）、リン酸型（P A F C）、熔融炭酸塩型（M C F C）、固体電解質型（S O F C）などの各種のものが知られている。

これらの燃料電池のうち、アルカリ型燃料電池および固体高分子型燃料電池は、比較的低温で運転することができ、各種用途での使用が検討  
15 されている。

アルカリ型燃料電池は、例えば、アンモニアやヒドラジンなどを燃料として、濃厚K O H溶液においてO H<sup>-</sup>を移動させることにより、起電力を発生させるものである（例えば、特開昭57-176672号公報）が、濃厚K O H溶液の取扱の不便性や腐食性の観点から実用的でなく  
20 、現在での開発はあまり進められていない。

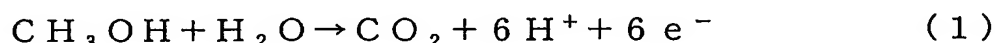
一方、固体高分子型燃料電池は、通常、固体高分子膜を挟んで、燃料側電極および酸素側電極が対向配置されており、燃料側電極に水素を供給するとともに酸素側電極に空気を供給することにより、水素からプロトンH<sup>+</sup>および電子e<sup>-</sup>を生成させて、そのプロトンH<sup>+</sup>が固体高分子膜  
25 を通過して酸素側電極に移動されるとともに、電子e<sup>-</sup>が外部回路を通過して酸素側電極に移動され、酸素側電極において、これらが酸素と反応して水を生成し、その結果、電気化学的反応によって起電力を生じさ

せるものであって、例えば、自動車用途の他、電気製品用電源、住宅、ビルあるいは店舗用電源などの用途において、盛んに開発が進められている。

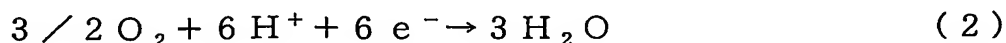
また、このような固体高分子型燃料電池では、燃料である水素として、例えば、自動車用途では、実用的には高圧水素または液化水素が用いられるが、高圧水素は、充填密度が低いため航続距離が短く、液体水素はボイルオフによる損失の問題があることなどから、例えば、燃料としてメタノールを用いて、そのメタノールをオンボードで改質することによって得られる水素を、燃料側電極に供給することが提案されている。

しかし、メタノールを改質するには、高温の改質器が必要とされ、また、燃料電池電極触媒の被毒成分であるCOを多量に発生するので、CO除去器などの付帯装置も必要となるために、システムが複雑となって、スペースおよびコストなどの観点において、実用的には不向きとされている。

そこで、近年、メタノールを、直接、燃料側電極に供給する直接メタノール型燃料電池(DMFC)の開発が進められている。この直接メタノール型燃料電池では、燃料側電極にメタノール水溶液を直接供給し、燃料側電極において、触媒により、下記式(1)の反応を促し、



また、酸素側電極に空気を供給して、上記式(1)により生成し、固体高分子膜を通過したプロトン $\text{H}^+$ および外部回路を通過した電子 $\text{e}^-$ を、酸素側電極において、下記式(2)に示すように、酸素と反応させて水を生成させ、その結果、電気化学的反応によって、起電力を生じさせるものである。



このような直接メタノール型燃料電池では、改質器およびCO除去器などの付帯装置が不要となり、燃料電池の小型軽量化およびコストの低

減化を図ることができ、特に、自動車用途やポータブルタイプの電気製品用途として期待されている。

しかし、直接メタノール型燃料電池では、燃料側電極において、触媒反応によって副生するCOが、触媒を被毒して発電効率の向上が図れず、また、不回避的にCO<sub>2</sub>が生成するため、地球温暖化などの観点から環境負荷を生じさせるという不具合を有している。

本発明の目的は、取り扱いが容易で水素の充填密度が高い燃料を直接供給でき、しかも、簡易な構成によって良好に発電することのできる、燃料電池を提供することにある。

10

#### 発明の開示

本発明の燃料電池は、燃料側電極と酸素側電極との間にプロトン移動媒体が介在されている燃料電池セルを備え、前記燃料側電極には、少なくとも水素および窒素を含有する化合物を含む燃料が、直接供給されるように構成されていることを特徴としている。

15

また、本発明の燃料電池では、前記化合物の炭素数が、3以下であることが好ましい。

また、本発明の燃料電池では、前記化合物が、炭素を含まない元素からなることが好ましい。

また、本発明の燃料電池では、前記プロトン移動媒体が、固体、ゲルまたはゾルであることが好ましい。

20

また、本発明の燃料電池では、前記燃料が、炭素を含まない化合物および水からなることが好ましい。

また、本発明の燃料電池では、前記燃料側電極は、親水性触媒を含むことが好ましい。

25

また、本発明の燃料電池では、前記親水性触媒が、金属微粉末であることが好ましい。

また、本発明の燃料電池では、前記親水性触媒が、Ptブラックおよび／またはPdブラックであり、電流密度150 mA/cm<sup>2</sup>未満の領域で使用することが好ましい。

5 また、上記の場合には、前記親水性触媒が、比表面積25 m<sup>2</sup>/g以下のPtブラックであるか、比表面積70 m<sup>2</sup>/g以下のPdブラックであることが好ましい。

また、本発明の燃料電池では、前記親水性触媒が、Rh、Ir、Pt、Ruからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属微粉末であり、電流密度150 mA/cm<sup>2</sup>以上の領域で使用することが好ましい。

10 また、上記の場合には、前記親水性触媒が、比表面積9 m<sup>2</sup>/g以上のRhブラックであるか、比表面積2.9 m<sup>2</sup>/g以上のIrブラックであるか、比表面積33.8 m<sup>2</sup>/g以上のPtブラックであるか、比表面積1.4 m<sup>2</sup>/g以上のPt-Ruブラックであることが好ましい。

15

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の燃料電池の一実施形態（単セル構造）を示す概略構成図である。

20 第2図は、ヒドラジン水溶液の濃度と発生電圧との関係を示す相関図である。

第3図は、ヒドラジン水溶液の温度と発生電圧との関係を示す相関図である。

第4図は、ヒドラジン水溶液の圧力と発生電圧との関係を示す相関図である。

25 第5図は、ヒドラジン-メタノール／水溶液中のヒドラジン濃度と発生電圧との関係を示す相関図である。

第6図は、アンモニア水溶液の濃度と発生電圧との関係を示す相関図

である。

第 7 図は、親水性触媒と疎水性触媒とを比較した電流密度と発生電圧との関係を示す相関図である。

第 8 図は、高比表面積の金属ブラックを比較した電流密度と発生電圧との関係を示す相関図である。

第 9 図は、電流密度  $200 \text{ mA/cm}^2$  における R h ブラックの比表面積に対する発生電圧の変化を示す図である。

第 10 図は、電流密度  $200 \text{ mA/cm}^2$  における I r ブラックの比表面積に対する発生電圧の変化を示す図である。

10 第 11 図は、電流密度  $200 \text{ mA/cm}^2$  における P t ブラックの比表面積に対する発生電圧の変化を示す図である。

第 12 図は、電流密度  $200 \text{ mA/cm}^2$  における P t - R u ブラックの比表面積に対する発生電圧の変化を示す図である。

15 第 13 図は、低比表面積の金属ブラックを比較した電流密度と発生電圧との関係を示す相関図である。

第 14 図は、開回路（オープンサーキット）状態における P t ブラックの比表面積に対する開放電圧の変化を示す図である。

第 15 図は、開回路（オープンサーキット）状態における P d ブラックの比表面積に対する開放電圧の変化を示す図である。

20

#### 発明を実施するための最良の形態

第 1 図は、本発明の燃料電池の一実施形態を示す概略構成図である。

第 1 図において、この燃料電池 1 は、燃料電池セル S を備えており、燃料電池セル S は、燃料側電極 2、酸素側電極 3 およびプロトン移動媒体 4 を備え、燃料側電極 2 および酸素側電極 3 が、それらの間にプロトン移動媒体 4 を介在させた状態で、対向配置されている。

燃料側電極 2 は、特に限定されないが、例えば、触媒が担持されるカ

ーポンなどからなる多孔質電極として形成されており、プロトン移動媒体 4 の一方の面に対向接触されている。

触媒は、後述する燃料からプロトン  $H^+$  および電子  $e^-$  を生成させる触媒作用を有するものであれば、特に制限されないが、例えば、白金族  
5 元素 (Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)、鉄族元素 (Fe、Co、Ni) などの周期表第 V I I I 族元素や、例えば、Cu、Ag、Au などの周期表第 I b 族元素など、さらにはこれらの組み合わせなどが用いられる。好ましくは、Pt、Pd、Ni が用いられる。また、燃料の種類によって CO が副生する場合には、これらとともに、Ru を用いれ  
10 ば、触媒の被毒を防止することができる。そして、これらの触媒は、多孔質電極に公知の方法によって担持されている。触媒の担持量は、例えば、 $0.1 \sim 5.0 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$  である。

また、酸素側電極 3 も、特に限定されないが、例えば、上記と同様に  
15 、触媒が担持される多孔質電極として形成されており、プロトン移動媒体 4 の他方の面に対向接触されている。なお、酸素側電極 3 における触媒の担持量は、例えば、 $0.1 \sim 5.0 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$  である。

なお、この酸素側電極 3 では、後述するように、供給される酸素と、  
20 プロトン移動媒体 4 を通過したプロトン  $H^+$  および外部回路 1 3 を通過した電子  $e^-$  とを反応させて、水を生成させる。

プロトン移動媒体 4 は、燃料から生成されるプロトン  $H^+$  を移動させることができる媒体であれば、特に限定されないが、例えば、固体高分子膜、ゼオライト、セラミックス、ガラスなどの固体、または、ゲルま  
25 たはゾルなどの固体と同様に取り扱えるものであることが好ましく、より具体的には、固体高分子膜であることが好ましい。プロトン移動媒体 4 を固体、または、固体と同様に取り扱えるゲルまたはゾルとすること



で、燃料を、燃料側電極 2 から酸素側電極 3 に移動させにくくすることができる。

5 固体高分子膜としては、例えば、パーフルオロスルホン酸膜（例えば、N a f i o n、D u p o n t 社）などのプロトン導電性のイオン交換膜などが用いられる。また、固体高分子膜のセルサイズは、その目的および用途などによって適宜選択され、また、その膜厚は、例えば、10～500  $\mu$ m、好ましくは、20～200  $\mu$ mである。

10 また、燃料電池セル S は、さらに、燃料供給部材 5 および酸素供給部材 6 を備えている。燃料供給部材 5 は、ガス不透過の導電性部材からなり、その一方の面が、燃料側電極 2 に対向接触されている。そして、この燃料供給部材 5 には、燃料側電極 2 の全体に燃料を接触させるための燃料側流路 7 が形成されている。なお、この燃料側流路 7 は、その上流側端部および下流側端部に、燃料供給部材 5 を貫通する供給口 8 および排出口 9 がそれぞれ連続して形成されている。

15 また、酸素供給部材 6 も、燃料供給部材 5 と同様に、ガス不透過の導電性部材からなり、その一方の面が、酸素側電極 3 に対向接触されている。そして、この酸素供給部材 6 にも、酸素側電極 3 の全体に酸素（空気）を接触させるための酸素側流路 10 が形成されている。なお、この酸素側流路 10 にも、その上流側端部および下流側端部に、酸素供給部材 6 を貫通する供給口 11 および排出口 12 がそれぞれ連続して形成されている。

20 なお、このような燃料電池セル S は、直接メタノール型燃料電池の単セルと基本的には同一構成でよく、言い換えると、この燃料電池セル S は、直接メタノール型燃料電池の公知の単セルを用いることができる。

25 そして、この燃料電池 1 は、実際には、直接メタノール型燃料電池と同様に、上記した燃料電池セル S が、複数積層されるスタック構造として形成される。そのため、燃料供給部材 5 および酸素供給部材 6 は、実

際には、両面に燃料側流路 7 および酸素側流路 10 が形成されるセパレータとして構成される。すなわち、この燃料電池 1 は、直接メタノール型燃料電池として公知のものを、そのまま用いることができる。

5   なお、図示しないが、この燃料電池 1 には、導電性材料によって形成される集電板が備えられており、集電板に備えられた端子から燃料電池 1 で発生した起電力を外部に取り出すことができるように構成されている。

10   また、後述する実施例においては、この燃料電池セル S の燃料供給部材 5 と酸素供給部材 6 とを外部回路 13 によって接続し、その外部回路 13 に電圧計 14 を介在させて、発生する電圧を計測するようにしている。

そして、本発明においては、少なくとも水素および窒素を含有する化合物（以下、燃料化合物とする。）を含む燃料が、改質などを經由することなく、直接供給される。

15   この燃料化合物において、炭素数は 3 以下であることが好ましく、水素は窒素に直接結合していることが好ましく、窒素－窒素結合のある方が好ましく、また、炭素－炭素結合のない方が好ましい。また、炭素の数はできる限り少ない（できれば炭素を含まない（ゼロである））方が好ましい。

20   水素が窒素に直接結合していると、プロトン  $H^+$  を容易に生成させて効率良く発電できる場合があり、また、窒素－窒素結合があると、触媒反応により容易に窒素 ( $N_2$ ) を生成して、触媒被毒を防止できる場合がある。また、炭素－炭素結合があると、分解しにくく、触媒被毒を生じさせる場合があり、また、炭素の数が多いと、CO および  $CO_2$  がより多く生成して、触媒被毒の原因となり、また、環境負荷の観点から好ましくない。

なお、このような燃料化合物には、その性能を阻害しない範囲におい

て、酸素原子、イオウ原子などを含んでいてもよく、より具体的には、カルボニル基、水酸基、水和物、スルホン酸基あるいは硫酸塩などとして、含まれていてもよい。

このような観点から、本発明において燃料化合物としては、具体的には、例えば、ヒドラジン ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ )、水加ヒドラジン ( $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、炭酸ヒドラジン ( $(\text{NH}_2\text{NH}_2)_2\text{CO}_2$ )、硫酸ヒドラジン ( $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ )、モノメチルヒドラジン ( $\text{CH}_3\text{NHNH}_2$ )、ジメチルヒドラジン ( $(\text{CH}_3)_2\text{NHNH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$ )、カルボンヒドラジド ( $(\text{NHNH}_2)_2\text{CO}$ ) などのヒドラジン類、例えば、尿素 ( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ )、例えば、アンモニア ( $\text{NH}_3$ )、例えば、イミダゾール、1, 3, 5-トリアジン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールなどの複素環類、例えば、ヒドロキシルアミン ( $\text{NH}_2\text{OH}$ )、硫酸ヒドロキシルアミン ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ) などのヒドロキシルアミン類などが用いられる。このような燃料化合物は、単独または2種類以上組み合わせて用いることができる。好ましくは、ヒドラジン類およびアンモニアが用いられる。

そして、燃料は、燃料化合物をそのまま用いてもよいが、燃料化合物を、例えば、水および／またはアルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの低級アルコールなど）などの溶液として用いることができる。この場合、溶液中の燃料化合物の濃度は、燃料化合物の種類によっても異なるが、例えば、1～90重量%、好ましくは、1～30重量%である。

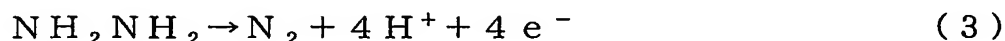
なお、燃料を、燃料化合物のメタノール溶液または水／メタノール溶液として調製すれば、この燃料電池セルSを、メタノール型燃料電池の単セルと同一構成として構成できることから、燃料化合物からのプロトン  $\text{H}^+$  および電子  $\text{e}^-$  の生成に加えて、メタノールからもプロトン  $\text{H}^+$  および電子  $\text{e}^-$  を生成させて、起電力を生じさせることができる。

また、燃料を、燃料化合物の水／メタノール溶液として調製する場合には、溶液中の水の濃度を、1～98重量%、好ましくは、60～97重量%とし、アルコールの濃度を、1～30重量%、好ましくは、2～10重量%とすることが好ましい。

5 さらに、燃料は、上記した燃料化合物をガス（例えば、水蒸気）として用いることができる。

そして、酸素供給部材6の酸素側流路10に酸素（空気）を供給しつつ、燃料供給部材5の燃料側流路7に上記した燃料を供給すれば、燃料に含まれる燃料化合物が、燃料側電極2と接触して、水素、窒素（燃料化合物の種類によっては、CO、CO<sub>2</sub>などを同時に生成する場合がある。）に分解され、水素からプロトンH<sup>+</sup>および電子e<sup>-</sup>が生成され、プロトンH<sup>+</sup>がプロトン移動媒体4を通過して酸素側電極3に移動されるとともに、電子e<sup>-</sup>が外部回路13を通過して酸素側電極3に移動され、酸素側電極3において、酸素と反応して水を生成し、電気化学的反  
10 応によって、起電力が発生する。

より具体的には、例えば、燃料化合物としてヒドラジンを用いた場合には、燃料側電極2において、触媒により、下記式（3）の反応が促され、



20 また、酸素側電極3においては、上記式（3）により生成し、プロトン移動媒体4を通過したプロトンH<sup>+</sup>および外部回路13を通過した電子e<sup>-</sup>を、下記式（4）に示すように、酸素と反応させて水を生成させ、その結果、電気化学的反応によって、起電力が発生する。



25 このように、燃料化合物としてヒドラジンを用いた場合には、ヒドラジンの有する水素－窒素結合および窒素－窒素結合により、触媒反応によって容易に窒素（N<sub>2</sub>）およびプロトンH<sup>+</sup>を生成させて、触媒被毒

を防止しつつ、効率良く発電することができる。しかも、ヒドラジンは、炭素を含まないため、燃料側電極 2 においては  $N_2$  のみが生成され、CO および  $CO_2$  の生成がなく、触媒の被毒がないので耐久性の向上を図ることができる、さらには、実質的なゼロエミッションを実現することができる。

なお、上記した燃料化合物のうち、炭素を含まない化合物、すなわち、ヒドラジン ( $NH_2NH_2$ )、水加ヒドラジン ( $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ )、硫酸ヒドラジン ( $NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$ )、アンモニア ( $NH_3$ )、ヒドロキシルアミン ( $NH_2OH$ )、硫酸ヒドロキシルアミン ( $NH_2OH \cdot H_2SO_4$ ) などは、より具体的には、水（水溶液または水蒸気）を用いて燃料として調製すれば、上記したヒドラジンの反応のように、CO および  $CO_2$  の生成がないため、触媒の被毒がないので耐久性の向上を図ることができる、実質的なゼロエミッションを実現することができる。

一方、炭素を含む化合物、すなわち、炭酸ヒドラジン ( $(NH_2NH_2)_2CO_2$ )、モノメチルヒドラジン ( $CH_3NHNH_2$ )、ジメチルヒドラジン ( $(CH_3)_2NNH_2$ 、 $CH_3NHNHCH_3$ )、カルボンヒドラジド ( $(NHNH_2)_2CO$ )、尿素 ( $NH_2CONH_2$ )、イミダゾール、1, 3, 5-トリアジン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールなどであっても、触媒の被毒および環境負荷を低減でき、また、効率良く発電できる場合がある。

そのため、供給する燃料において、これら燃料化合物の選択、および、それらの水溶液、アルコール溶液あるいはアルコール／水溶液、さらにはガスとしての調製については、その目的および用途、燃料の取扱性および貯蔵性、さらには、インフラストラクチャー（例えば、燃料供給施設など）などを考慮して、適宜選定すればよい。

また、この燃料電池 1 の運転条件は、実用上、直接メタノール型燃料

電池と同条件でよく、特に限定されないが、例えば、燃料側電極 2 側の加圧が 200 kPa 以下、好ましくは、0～100 kPa であり、酸素側電極 3 側の加圧が 200 kPa 以下、好ましくは、50～150 kPa であり、燃料電池セル S の温度が 40～120℃、好ましくは、60～100℃として設定される。

また、上記の説明では、燃料側電極 2 において、触媒を疎水性のカーボンなどに担持させたが、燃料側電極 2 には、上記したカーボン担持触媒に代えて、親水性触媒を含ませることが好適である。燃料側電極 2 において親水性触媒を含ませれば、疎水性のカーボン担持触媒よりも、燃料と燃料側電極 2 とを効率的に接触させることができる。

親水性触媒としては、例えば、親水処理したカーボンなどの担持体にも上記金属を担持させたものや、担持体に担持させない金属微粉末などが用いられる。

金属微粉末は、金属ブラック（黒色金属微粉末）とも呼ばれ、例えば、その 1 次粒子の平均粒子径が 1 μm 以下の金属の微粉末として定義することができる。なお、ここでいう平均粒子径は、X 線回折法により測定した結晶子径（クリスタリット径）もしくは透過型電子顕微鏡による形態観察により求めた 1 次粒子の平均値であって、例えば、レーザ回折などの沈降法により求めた粒子径は、1 次粒子が凝集することにより大きな値を示すが、このような粒子径を意図するものではない。

金属微粉末（以下、金属ブラックという。）として用いられる金属は、例えば、Pt（白金）、Pd（パラジウム）、Rh（ロジウム）、Ir（イリジウム）、Ru（ルテニウム）およびこれらの金属の組み合わせなどが用いられる。

これら金属ブラックのうち、電流密度 150 mA/cm<sup>2</sup> 未満の低電流密度領域では、Pt ブラック、Pd ブラックが好ましく用いられる。

また、この場合において、Pt ブラックは、その比表面積が 25 m<sup>2</sup>

／g以下、さらには、 $3 \sim 18 \text{ m}^2/\text{g}$ のもの、Pdブラックは、その比表面積が $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらには、 $4 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが好ましく用いられる。低電流密度領域において、このような金属ブラックを用いることにより、高出力を得ることができる。

- 5      このように、低電流領域において高出力を得ることができる金属ブラックを親水性触媒として用いる燃料電池1は、低電流で高出力が必要な装置、例えば、携帯電話やパーソナルコンピュータなどの小型の電気・電子機器やその他のポータブルタイプの電気製品に好適とされる。

- 10      また、これら金属ブラックのうち、電流密度 $150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 以上の高電流密度領域では、Rhブラック、Irブラック、Ptブラック、Ruブラックおよびこれらの組み合わせが好ましく用いられ、これらの組み合わせとしては、Ptと、Rh、Ir、Ruのいずれかとの組み合わせ、さらには、PtとRuとの組み合わせであるPt-Ruブラックが好ましく用いられる。

- 15      また、この場合において、Rhブラックは、その比表面積が $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のもの、Irブラックは、その比表面積が $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のもの、Ptブラックは、その比表面積が $33.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のもの、Pt-Ruブラックは、その比表面積が $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが好ましく用いられる。高電流密度領域において、このような金属ブラック  
20      を用いることにより、高出力を得ることができる。

このように、高電流領域において高出力を得ることができる金属ブラックを親水性触媒として用いる燃料電池1は、高電流で高出力が必要な装置、例えば、自動車などに好適とされる。

- 25      また、上記の金属ブラックにおいて、所望する比表面積の金属ブラックを得るには、特に限定されないが、各種金属ブラックを、例えば、窒素などの不活性ガス雰囲気中において、例えば、 $1 \sim 50^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で $300 \sim 900^\circ\text{C}$ まで昇温して、昇温後、例えば、 $0.5 \sim$

1 0 時間その温度で保持する操作において、昇温速度や保持時間、保持温度を適宜選択すればよい。

また、金属ブラックを親水性触媒として燃料側電極 2 に含ませるには、特に限定されないが、例えば、膜－電極接合体を形成すればよい。すなわち、膜－電極接合体を形成するには、各種金属ブラックと電解質溶液とを、例えば、1 : 1 ~ 1 : 10 の質量比において混合分散して、その溶液の粘度をアルコール類などの適量の有機溶媒を配合することにより調整した後、この溶液を、例えば、スプレーコートなどの公知のコーティング方法によって電解質膜などからなるプロトン移動媒体 4 の表面に塗布し、室温で乾燥後、50 ~ 150℃、0.5 ~ 2 t の荷重で 1 ~ 20 分間ホットプレスして、燃料側電極 2 をプロトン移動媒体 4 に定着させればよい。これにより、例えば、0.1 ~ 5 mg / cm<sup>2</sup>、好ましくは、0.5 ~ 3 mg / cm<sup>2</sup> の金属ブラックを担持する膜－電極複合体を形成することができる。

#### 実施例

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に何ら限定されるものではない。

##### (1) 各種測定条件と発生電圧との関係

上記した燃料電池セル S を備える燃料電池 1 と同一構成の装置を用いて、下記に示す燃料を、下記の条件で、燃料側流路 7 の供給口 8 からポンプ（実施例 1 ~ 4）または注射器（実施例 5）によって供給するとともに、酸素側流路 10 の供給口 11 に、酸素ポンプ（実施例 1 ~ 4）から酸素またはコンプレッサから空気（実施例 5）を供給して、電圧計 14 により、発生電圧を測定した。

なお、具体的な装置仕様は下記の通りである。

燃料電池型式 : 固体高分子型

セルサイズ : 38 mm φ (11 cm<sup>2</sup>)



セル数 : 1 (単セル)  
膜厚 : 30  $\mu$ m  
燃料側電極 : Ptカーボン担持 (担持量 0.5 mg/cm<sup>2</sup>)  
酸素側電極 : Ptカーボン担持 (担持量 0.4 mg/cm<sup>2</sup>)

5 実施例 1 (ヒドラジン水溶液 : 濃度との関係)

燃料として、1 重量%ヒドラジン水溶液、5 重量%ヒドラジン水溶液、10 重量%ヒドラジン水溶液、20 重量%ヒドラジン水溶液をそれぞれ調製し、下記の測定条件にて、発生電圧を測定した。その結果を第 2 図に示す。

10 燃料側電極加圧 : 100 kPa  
燃料側電極供給量 : 3 mL/min  
酸素側電極加圧 : 100 kPa  
酸素側電極供給量 : 47 mL/min  
セル温度 : 80℃  
15 電流値 : 0 mA

実施例 2 (ヒドラジン水溶液 : 温度との関係)

燃料として 5 重量%ヒドラジン水溶液を調製し、セル温度を 40～100℃まで、5℃または 10℃毎に変更した時の発生電圧を測定した。その結果を第 3 図に示す。なお、その他の測定条件は、実施例 1 と同様  
20 である。

実施例 3 (ヒドラジン水溶液 : 圧力との関係)

燃料として 5 重量%ヒドラジン水溶液を調製し、燃料側電極加圧および酸素側電極加圧を、ともに、0 kPa、50 kPa、100 kPa に変更した時の発生電圧を測定した。その結果を第 4 図に示す。なお、そ  
25 以外の測定条件は、実施例 1 と同様である。

実施例 4 (ヒドラジン-メタノール/水溶液 : 濃度との関係)

燃料として、5 重量%ヒドラジンおよび 5 重量%メタノールを含む水

溶液、10重量%ヒドラジンおよび5重量%メタノールを含む水溶液をそれぞれ調製し、発生電圧を測定した。その結果を第5図に示す。なお、その他の測定条件は、実施例1と同様である。また、この測定においては、ヒドラジンを含まない5重量%メタノール水溶液の発生電圧も測定し、その結果を第5図に併記した。

#### 実施例5（アンモニア水溶液：濃度との関係）

燃料として、2.8重量%アンモニア水溶液、7重量%アンモニア水溶液をそれぞれ調製し、下記の測定条件にて、発生電圧を測定した。その結果を第6図に示す。

- 10 燃料側電極加圧 : なし  
燃料側電極供給量 : 1 mL/min  
酸素側電極加圧 : なし  
酸素側電極供給量 : 20 mL/min（空気）  
セル温度 : 80℃  
15 電流値 : 0 mA

#### （2）親水性触媒の検討

次に述べる各実施例6～11において作製した膜－電極複合体を用いた以外は、上記した燃料電池セルSを備える燃料電池1と同一構成の装置を用いて、各実施例6～11に示す条件で、燃料側流路7の供給口8  
20 から、10重量%加水ヒドラジン水溶液を供給するとともに、酸素側流路10の供給口11に、80℃に加湿した飽和水蒸気を供給して、電圧計14により発生電圧を測定した。

なお、各測定においては、性能を安定させるべく、前処理として、燃料側電極2に水素ガス、酸素側電極3に酸素ガスを供給して1時間発電  
25 させた後、10重量%加水ヒドラジン水溶液を燃料側電極2に供給して、さらに1時間発電させた。

#### 実施例6（親水性触媒と疎水性触媒との比較）

## 1) 膜－電極接合体 A の作製

P t および R u を 1 : 1 の等モルで混合した P t - R u ブラック（比表面積  $67 \text{ m}^2/\text{g}$ ）と、5% N a f i o n（登録商標、A l d r i c h 社製）溶液とを、質量比 1 : 3 の割合で 2 時間混合攪拌し、さらに超音波で十分に分散させインク状とした。これをエタノールで適度な粘度に調整した後、N a f i o n 117（登録商標、デュポン社製）からなる電解質膜 4 の一方の面に直接スプレーコートし、P t 担持量  $1.12 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 、R u 担持量  $0.58 \text{ mg}/\text{cm}^2$  の燃料側電極 2 を形成した。

また、P t を 60 重量%担持したカーボンブラックを、上記と同様の方法によって、電解質膜 4 の他方の面に直接スプレーコートし、P t 担持量  $3 \text{ mg}/\text{cm}^2$  の酸素側電極 3 を形成した。

その後、両面に燃料側電極 2 および酸素側電極 3 が形成された電解質膜 4 を、室温で 30 分放置した後、 $120^\circ\text{C}$ 、1 t の荷重で 5 分間ホットプレスすることにより、各電極を電解質膜 4 に定着させ、膜－電極接合体 A を作製した。

なお、この膜－電極接合体 A を用いる燃料電池 1 は、集電体として親水性の T i メッシュを用いた。

## 2) 膜－電極接合体 B の作製

P t を 46.5 重量%、R u を 2.4.0 重量%担持したカーボンブラックを、上記と同様の方法によって、電解質膜 4 の一方の面に直接スプレーコートし、P t 担持量  $2.38 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 、R u 担持量  $1.24 \text{ mg}/\text{cm}^2$  の燃料側電極 2 を形成した以外は、膜－電極接合体 A の作製と同様の方法により、膜－電極接合体 B を作製した。

なお、この膜－電極接合体 B を用いる燃料電池 1 は、集電体として疎水性のガス拡散層付きカーボクロスを用いた。

## 3) 発生電圧の測定

上記の方法により作製した膜－電極接合体 A、B を用いて、下記の測定条件により電流密度に対する発生電圧を測定した。その結果を第 7 図に示す。

燃料側電極加圧 : 0 k P a

5 燃料側電極供給量 : 2 m l / m i n

酸素側電極加圧 : 5 0 k P a

酸素側電極供給量 : 4 0 0 m l / m i n

セル温度 : 8 0 ℃

10 第 7 図から、燃料側電極 2 において、親水性の P t - R u ブラックが用いられている膜－電極接合体 A が、疎水性の P t - R u カーボン担持が用いられている膜－電極接合体 B よりも、広い電流密度範囲で、高い発生電圧が得られていることがわかる。

#### 実施例 8（高比表面積の金属ブラックの検討）

##### 1）膜－電極接合体 C～H の作製

15 表 1 に示す各種の金属ブラックを用いて、上記と同様の方法によって、表 1 に示す担持量で燃料側電極 2 および酸素側電極 3 を形成した以外は、膜－電極接合体 A の作製と同様の方法により、膜－電極接合体 C～H を作製した。

20 なお、これら膜－電極接合体 C～H を用いる燃料電池 1 は、集電体として、燃料側電極 2 には、T i メッシュを、酸素側電極 3 には、ガス拡散層付きカーボンクロスを用いた。

表 1

膜－電極 接合体	燃料側電極		酸素側電極
	金属 (比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ ))	担持量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	Pt 担持量 ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )
C	Rh ブラック(29.5)	2.0	3.0
D	Ir ブラック(40.0)	2.1	3.3
E	Pt ブラック(35.0)	1.2	3.9
F	Pt-Ru ブラック(31.1)	1.12(Pt) / 0.58(Ru)	2.6
G	Ru ブラック(31.2)	2.4	2.6
H	Pd ブラック(34.1)	3.5	4.7

## 2) 発生電圧の測定

上記の方法により作製した膜－電極接合体 C～H を用いて、下記の測定条件により電流密度に対する発生電圧を測定した。その結果を第 8 図に示す。

燃料側電極加圧 : 0 k P a

燃料側電極供給量 : 2 m l / m i n

酸素側電極加圧 : 5 0 k P a

10 酸素側電極供給量 : 4 0 0 m l / m i n

セル温度 : 8 0 ℃

第 8 図から、高比表面積の金属ブラックを用いれば、特に、R h、I r、P t、P t－R u について、電流密度が 1 5 0 m A / c m<sup>2</sup> 以上の高電流密度領域で、高い発生電圧が得られていることがわかる。

15 実施例 9 (高電流密度領域における比表面積の好適範囲の検討)

表 2 に示す比表面積をそれぞれ有する R h、I r、P t、P t－R u の各金属ブラックを用いて、実施例 8 と同様の方法により、膜－電極接合体を作製した。

表 2

金属ブラック	比表面積(m <sup>2</sup> /g)		
	8.3	29.5	123.8
Rh ブラック	8.3	29.5	123.8
Ir ブラック	8.0	40.0	—
Pt ブラック	6.3	24.5	35.0
Pt-Ru ブラック	8.3	31.1	—

次いで、得られた各膜－電極接合体を用いて、電流密度を200 mA / cm<sup>2</sup>一定とした以外は、実施例8と同様の測定条件により、発生電圧を測定した。各金属ブラックにおける比表面積に対する発生電圧を第9図～第12図に示す。

なお、第9図～第12図には、直接メタノール型燃料電池(DMFC)によって、電流密度200 mA / cm<sup>2</sup>にて得られる発生電圧0.43 Vを、参考として点線にて示している。

第9図から、Rhブラックを用いた場合には、比表面積が9 m<sup>2</sup> / g以上で、直接メタノール型燃料電池(DMFC)により得られる発生電圧よりも、高い発生電圧が得られることがわかる。

第10図から、Irブラックを用いた場合には、比表面積が2.9 m<sup>2</sup> / g以上で、直接メタノール型燃料電池(DMFC)により得られる発生電圧よりも、高い発生電圧が得られることがわかる。

第11図から、Ptブラックを用いた場合には、比表面積が33.8 m<sup>2</sup> / g以上で、直接メタノール型燃料電池(DMFC)により得られる発生電圧よりも、高い発生電圧が得られることがわかる。

第12図から、Pt-Ruブラックを用いた場合には、比表面積が1.4 m<sup>2</sup> / g以上で、直接メタノール型燃料電池(DMFC)により得られる発生電圧よりも、高い発生電圧が得られることがわかる。

## 実施例 10（低比表面積の金属ブラックの検討）

## 1) 膜－電極接合体 I～N の作製

表 3 に示す各種の金属ブラックを用いて、上記と同様の方法によって、表 3 に示す担持量で燃料側電極 2 および酸素側電極 3 を形成した以外  
5 は、膜－電極接合体 A の作製と同様の方法により、膜－電極接合体 I～N を作製した。

なお、これら膜－電極接合体 I～N を用いる燃料電池 1 は、集電体として、燃料側電極 2 には、Ti メッシュを、酸素側電極 3 には、ガス拡散層付きカーボンクロスを用いた。

10

表 3

膜－電極 接合体	燃料側電極		酸素側電極
	金属 (比表面積(m <sup>2</sup> /g))	担持量 (mg/cm <sup>2</sup> )	Pt 担持量 (mg/cm <sup>2</sup> )
I	Pt ブラック(6.3)	1.6	2.9
J	Pd ブラック(5.9)	2.0	3.0
K	Rh ブラック(8.3)	0.9	3.2
L	Ru ブラック(10.2)	0.9	3.5
M	Ir ブラック(8.0)	2.1	3.0
N	Pt-Ru ブラック(8.3)	1.84(Pt) / 0.98(Ru)	2.2

## 2) 発生電圧の測定

上記の方法により作製した膜－電極接合体 I～N を用いて、実施例 8  
15 と同様の測定条件により電流密度に対する発生電圧を測定した。その結果を第 13 図に示す。

第 13 図から、低比表面積の金属ブラックを用いれば、特に、Pt、Pd について、電流密度が 150 mA/cm<sup>2</sup> 未満の低電流密度領域で

、高い発生電圧が得られることがわかる。

実施例 1 1（低電流密度領域における比表面積の好適範囲の検討）

表 4 に示す比表面積をそれぞれ有する P t、P d の各金属ブラックを用いて、実施例 8 と同様の方法により、膜－電極接合体を作製した。

- 5 次いで、得られた各膜－電極接合体を用いて、開回路状態とした以外は、実施例 8 と同様の測定条件により、発生電圧を測定した。各金属ブラックにおける比表面積に対する発生電圧を第 1 4 図、第 1 5 図に示す。

10 なお、第 1 4 図および第 1 5 図には、燃料として水素を用いて開回路状態にて得られる発生電圧 0. 9 ～ 1. 0 V のバンド領域を、参考として点線にて示している。

表 4

金属ブラック	比表面積(m <sup>2</sup> /g)					
Pt ブラック	1.3	6.3	12.4	24.5	35.0	50.0
Pd ブラック	4.0	5.9	18.6	34.1	51.9	80.0

- 15 第 1 4 図から、P t ブラックを用いた場合には、比表面積が 2 5 m<sup>2</sup> / g 以下、好ましくは、3 ～ 1 8 m<sup>2</sup> / g において、燃料として水素を用いた場合と同等もしくはそれよりも、高い発生電圧が得られることがわかる。

- 20 第 1 5 図から、P d ブラックを用いた場合には、比表面積が 7 0 m<sup>2</sup> / g 以下、好ましくは、4 ～ 4 0 m<sup>2</sup> / g において、燃料として水素を用いた場合と同等もしくはそれよりも、高い発生電圧が得られることがわかる。

なお、上記の説明は、本発明の例示の実施形態および実施例として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。



当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記の特許請求の範囲に含まれるものである。

#### 産業上の利用可能性

- 5      以上のように、本発明の燃料電池は、燃料を燃料側電極に直接供給する直接燃料供給型燃料電池として好適に用いることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 燃料側電極と酸素側電極との間にプロトン移動媒体が介在されている燃料電池セルを備え、

5 前記燃料側電極には、少なくとも水素および窒素を含有する化合物を含む燃料が、直接供給されるように構成されていることを特徴とする、燃料電池。

2. 前記化合物の炭素数が、3以下であることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の燃料電池。

10 3. 前記化合物が、炭素を含まない元素からなることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の燃料電池。

4. 前記プロトン移動媒体が、固体、ゲルまたはゾルであることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の燃料電池。

5. 前記燃料が、炭素を含まない化合物および水からなることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の燃料電池。

15 6. 前記燃料側電極は、親水性触媒を含むことを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の燃料電池。

7. 前記親水性触媒が、金属微粉末であることを特徴とする、請求の範囲第6項に記載の燃料電池。

20 8. 前記親水性触媒が、Ptブラックおよび／またはPdブラックであり、電流密度  $150 \text{ mA/cm}^2$  未満の領域で使用することを特徴とする、請求の範囲第7項に記載の燃料電池。

9. 前記親水性触媒が、比表面積  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  以下のPtブラックであることを特徴とする、請求の範囲第8項に記載の燃料電池。

25 10. 前記親水性触媒が、比表面積  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  以下のPdブラックであることを特徴とする、請求の範囲第8項に記載の燃料電池。

11. 前記親水性触媒が、Rh、Ir、Pt、Ruからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属微粉末であり、電流密度  $150 \text{ mA/cm}$

<sup>2</sup>以上の領域で使用することを特徴とする、請求の範囲第7項に記載の燃料電池。

12. 前記親水性触媒が、比表面積  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  以上のRhブラックであることを特徴とする、請求の範囲第11項に記載の燃料電池。

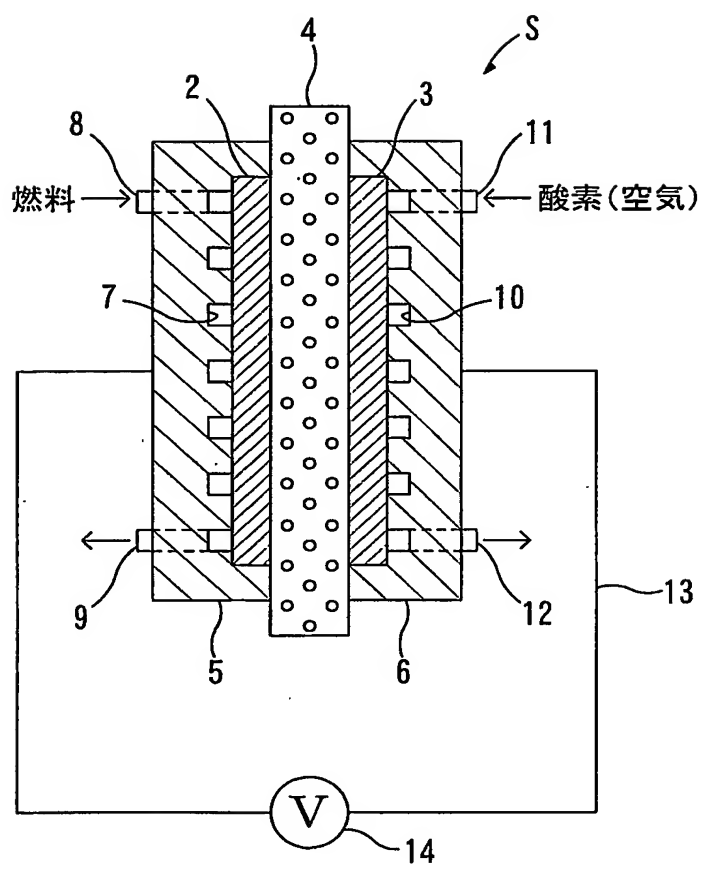
5 13. 前記親水性触媒が、比表面積  $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$  以上のIrブラックであることを特徴とする、請求の範囲第11項に記載の燃料電池。

14. 前記親水性触媒が、比表面積  $33.8 \text{ m}^2/\text{g}$  以上のPtブラックであることを特徴とする、請求の範囲第11項に記載の燃料電池。

10 15. 前記親水性触媒が、比表面積  $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$  以上のPt-Ruブラックであることを特徴とする、請求の範囲第11項に記載の燃料電池。

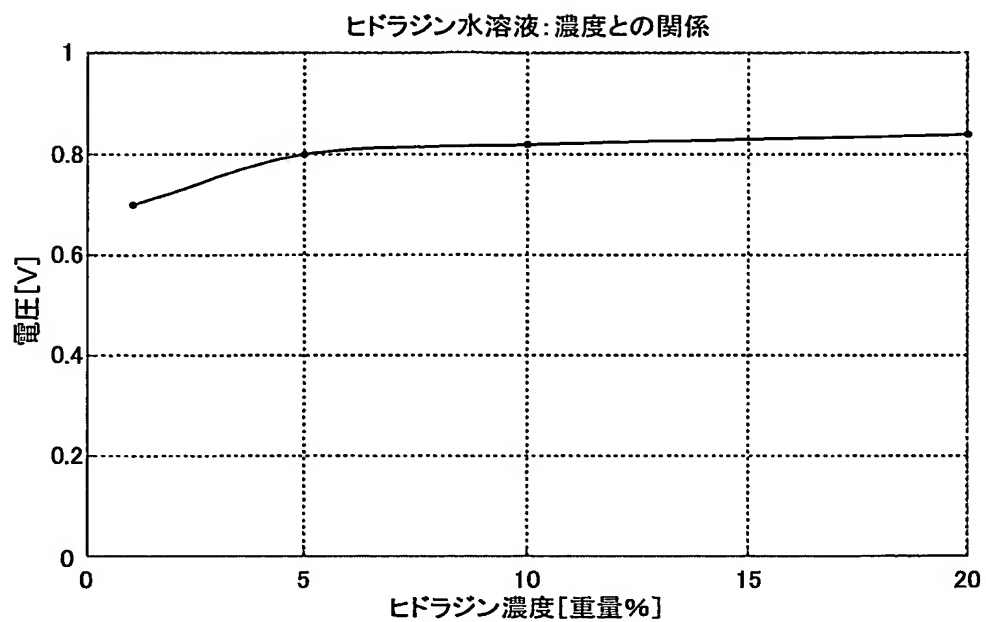
1/9

第1図

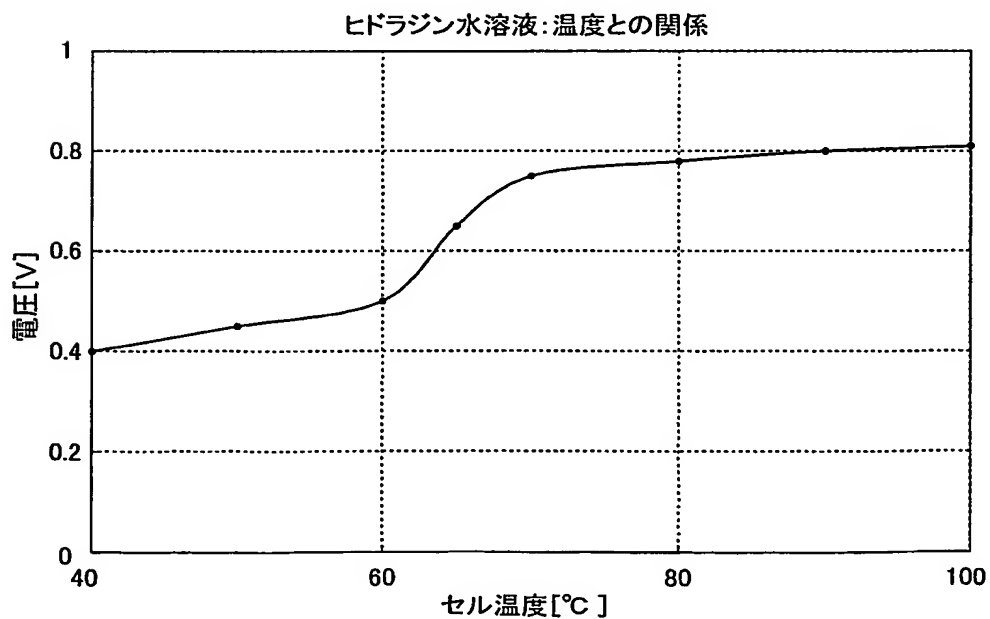


1

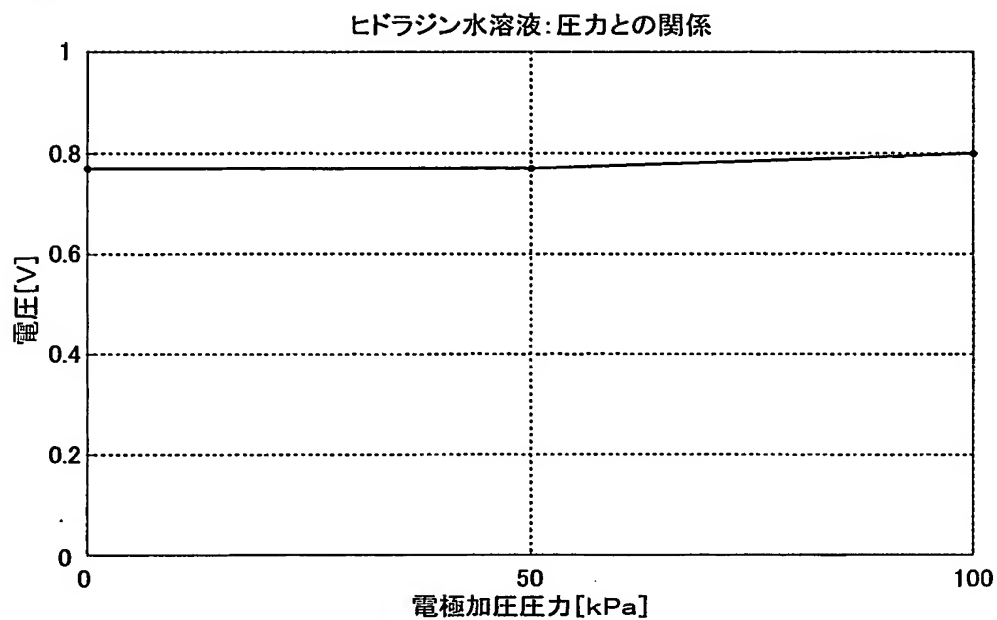
第 2 図



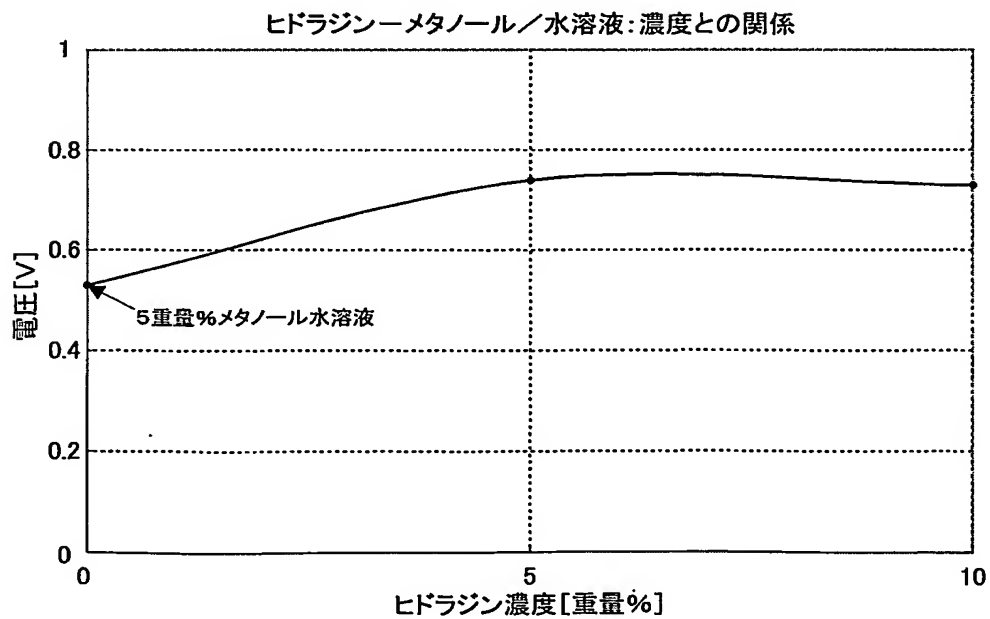
第 3 図



第4図

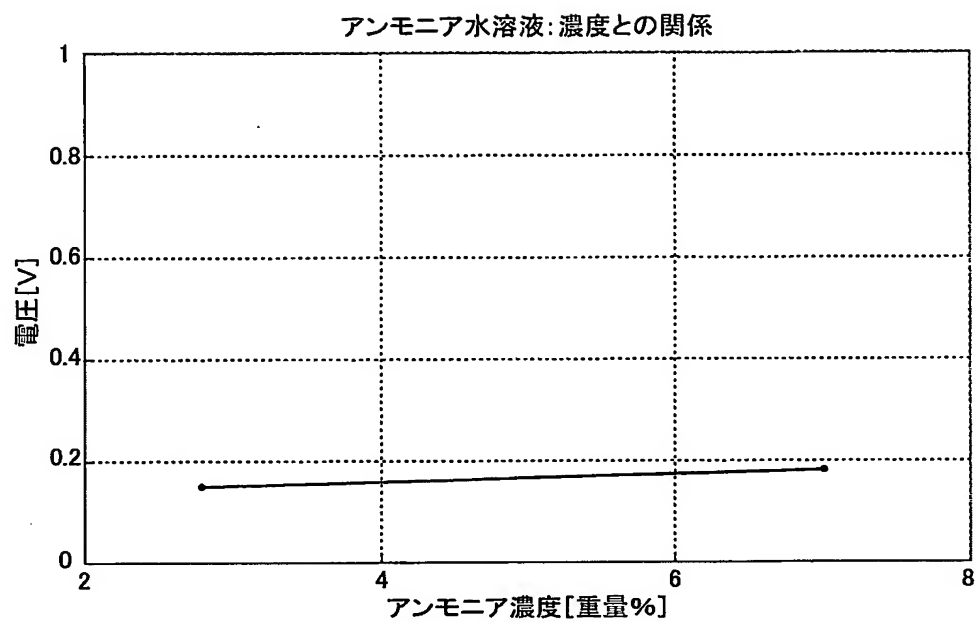


第5図

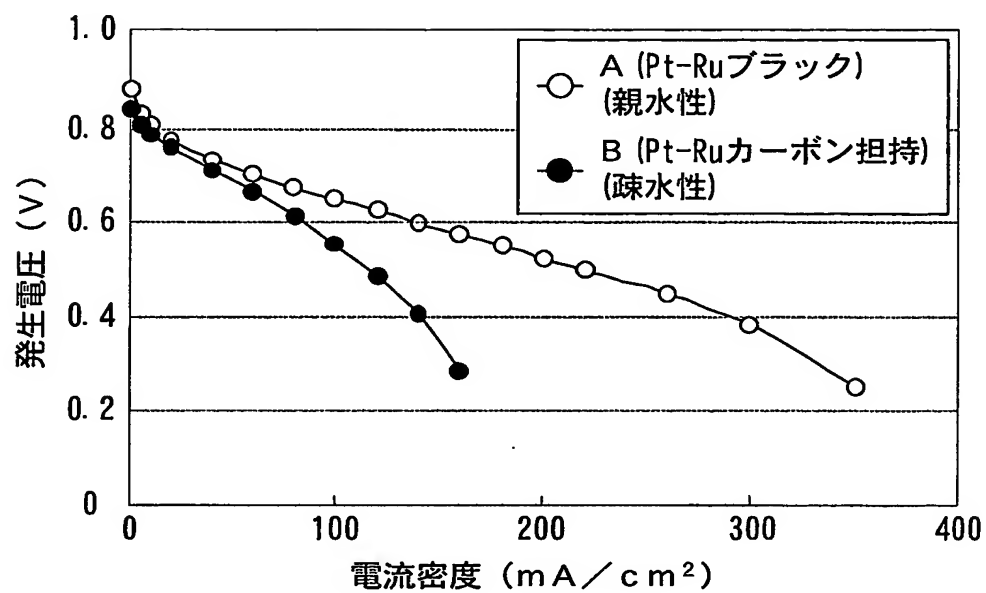


4/9

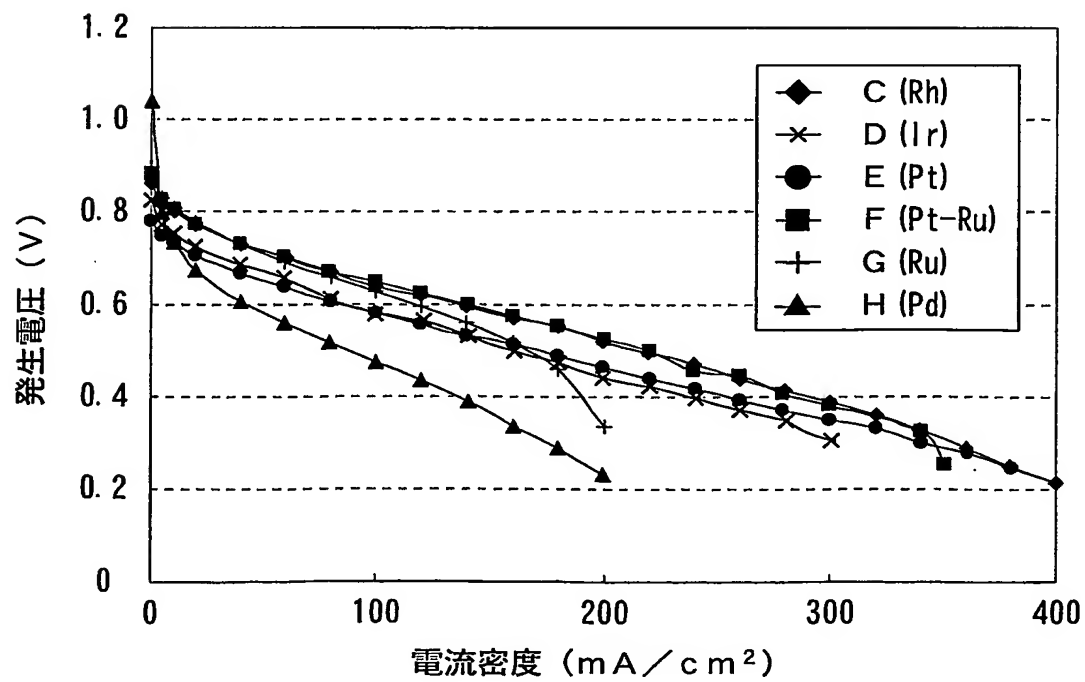
第 6 図



第7図



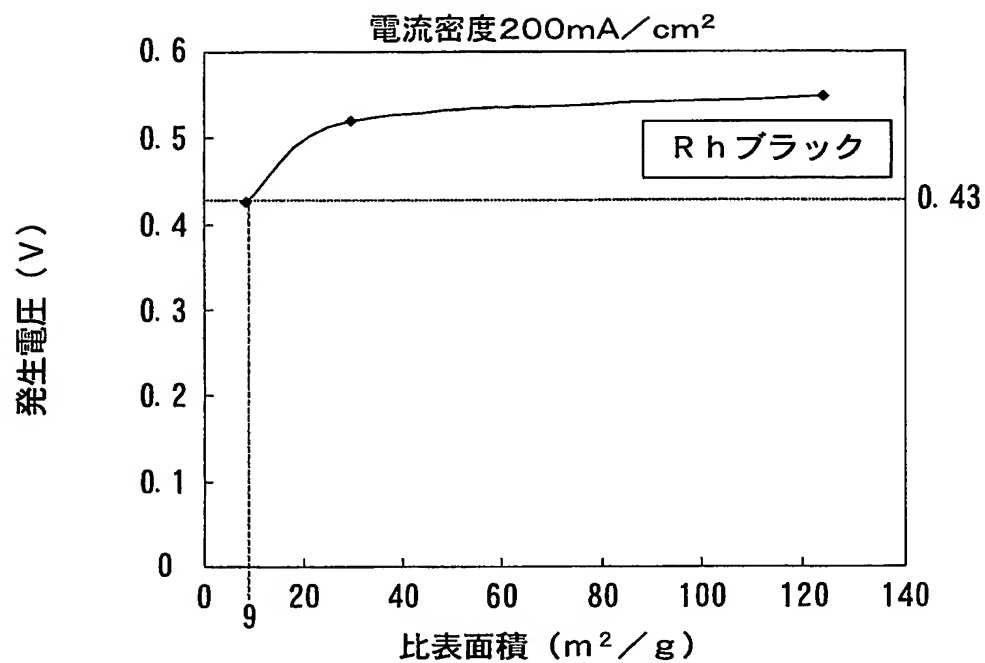
第8図



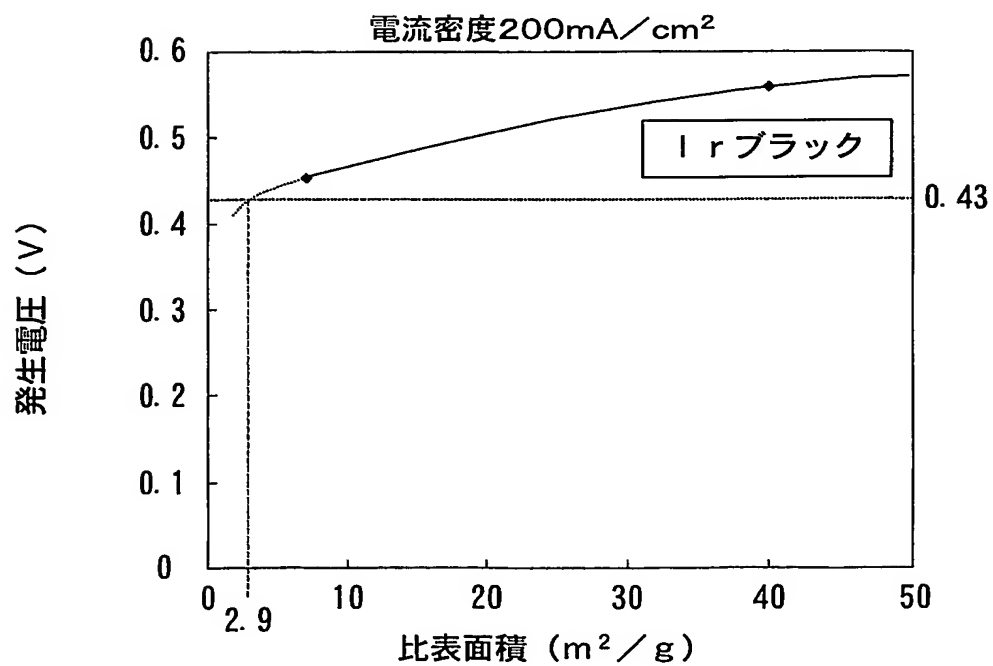


6/9

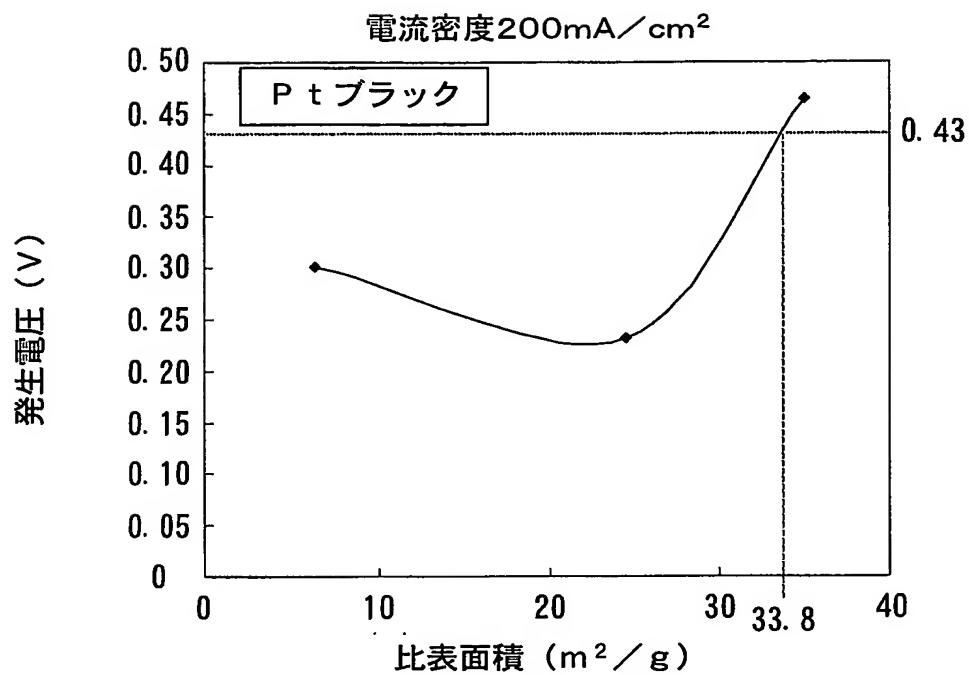
第 9 図



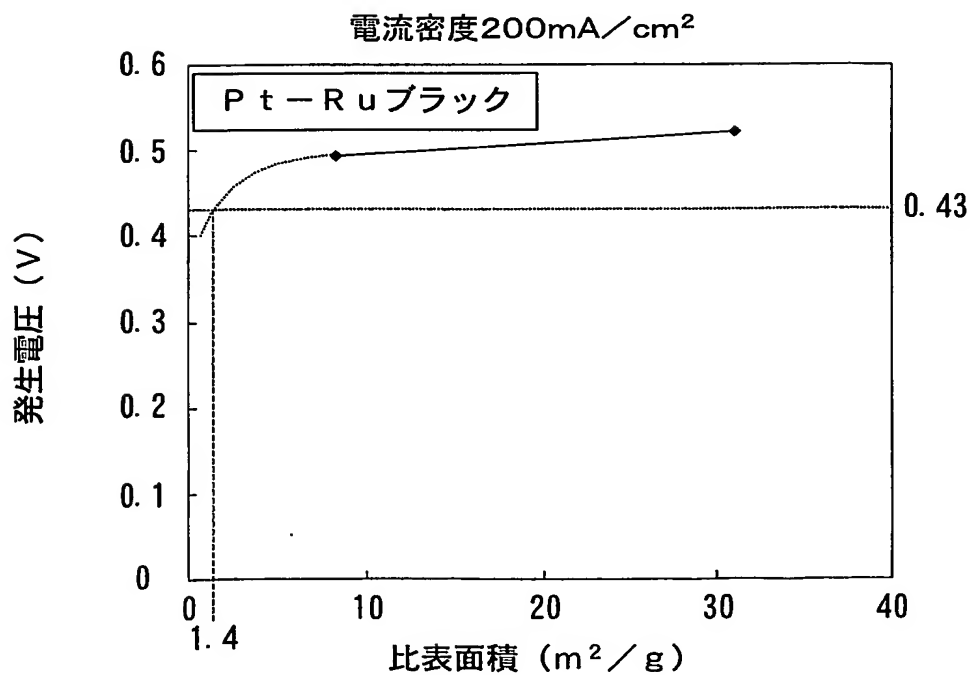
第 10 図



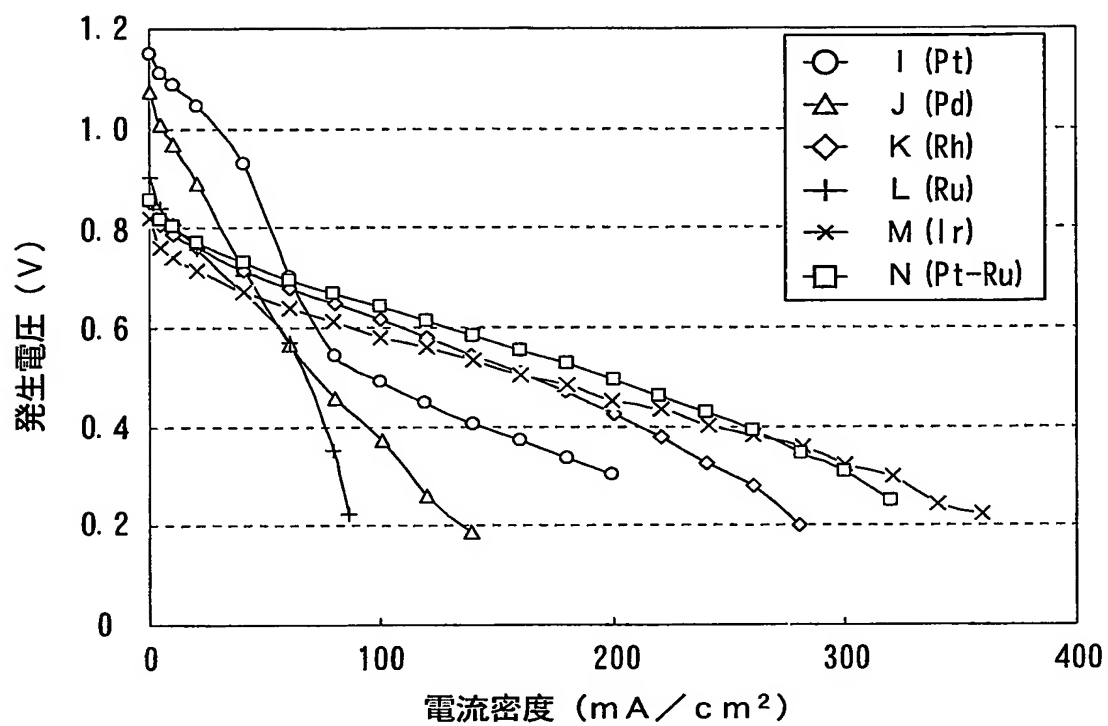
第 1 1 図



第 1 2 図

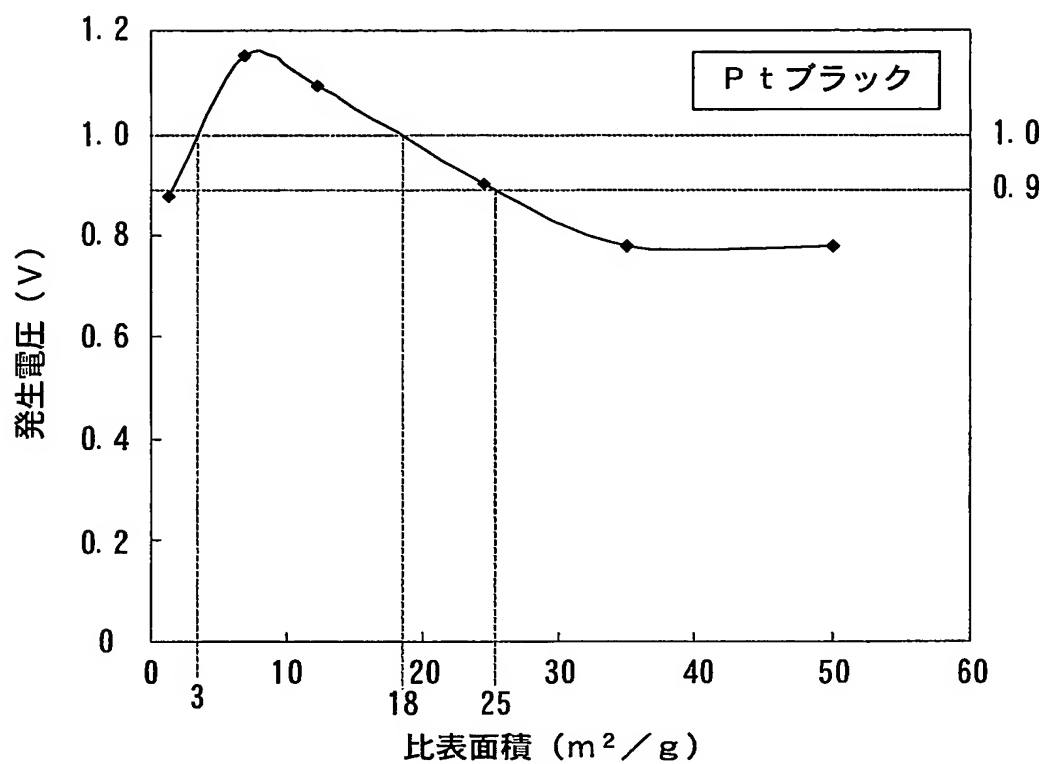


第13図

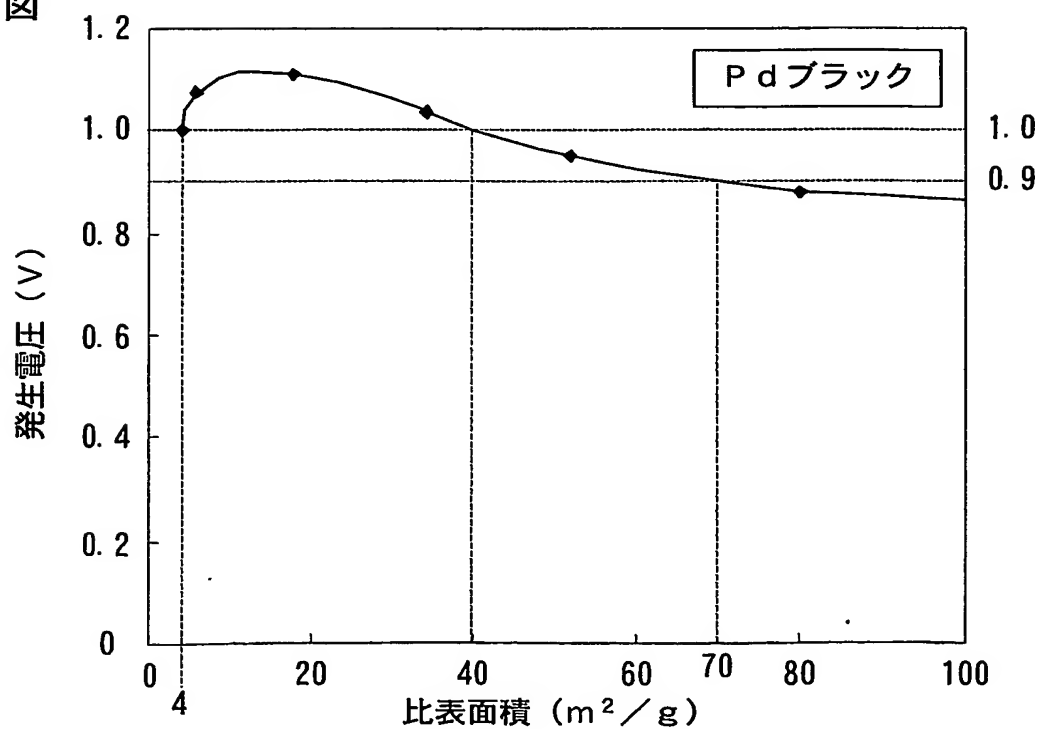


9/9

第 1 4 図



第 1 5 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/13493

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/06, 8/10, 4/92

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/06, 8/10, 4/86, 4/90-4/92

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 1139476 A2 (Kabushiki Kaisha Equos Research), 04 October, 2001 (04.10.01), Par. Nos. [0029] to [0172]; Fig. 1 & JP 2001-283875 A & US 2001/0041282 A1	1-7, 11 8-10, 12-15
X Y	JP 6-188008 A (Toshiba Corp.), 08 July, 1994 (08.07.94), Par. Nos. [0002], [0044] to [0130]; Figs. 1 to 20 (Family: none)	1-7, 11 8-10, 12-15
Y	JP 57-19971 A (Hitachi, Ltd., Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 February, 1982 (02.02.82), Full text (Family: none)	8-10, 12-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 March, 2003 (26.03.03)	Date of mailing of the international search report 08 April, 2003 (08.04.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13493

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 386764 B1 (N.E. CHEMCAT CORP.), 04 August, 1993 (04.08.93), Page 2, lines 12 to 27. & JP 2-236960 A & US 5024905 A	8, 10, 12-13, 15

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 8/06, 8/10, 4/92

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 8/06, 8/10, 4/86, 4/90~4/92

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 1139476 A2 (Kabushiki Kaisha Equos Research) 2001. 10. 04, [0029] ~ [0172], FIG. 1 & JP 2001-283875 A & US 2001/0041282 A1	1~7, 11 8~10, 12~15
X Y	JP 6-188008 A (株式会社東芝) 1994. 07. 08, 【0002】, 【0044】 ~ 【0130】, 【図1】 ~ 【図20】 (ファミリーなし)	1~7, 11 8~10, 12~15
Y	JP 57-19971 A (株式会社日立製作所 & 日立化成工業株式会社) 1982. 02. 02, 全文 (ファミリーなし)	8~10, 12~15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 03. 03

国際調査報告の発送日

08.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進



4 X

8 4 1 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 386764 B1 (N. E. CHEMCAT CORPORATION) 1993. 08. 04, page2 lines 12~27 & JP 2-236960 A & US 5024905 A	8, 10, 12~13, 15